

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **07-133211**

(43)Date of publication of application : **23.05.1995**

(51)Int.Cl.

A61K 7/02

B01J 13/04

C09C 3/06

C09C 3/08

(21)Application number : **05-282391**

(71)Applicant : **KIRA KESHOHIN KK**
FUJI SHIKISO KK

(22)Date of filing : **11.11.1993**

(72)Inventor : **MITANI HIROAKI**
SAKAI KAZUO
UEDA TSUTOMU

(54) PIGMENT FOR COLOR COSMETIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a cosmetic pigment coated in a state to prevent the exposure of the pigment to the surface and provide a process for the production of the pigment.

CONSTITUTION: The cosmetic pigment is produced by coating the surface of an inorganic substrate having smooth surface or an inorganic substrate having spherical form with a metal oxide gel containing an inorganic pigment or an organic pigment. The metal oxide gel is produced from a starting solution containing a metal alkoxide (e.g. tetraethoxysilane), water, an acid and an alcohol by a sol-gel method.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-133211

(43)公開日 平成7年(1995)5月23日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/02	P			
B 0 1 J 13/04				
C 0 9 C 3/06	P B T			
3/08	P B V			
		6345-4G	B 0 1 J 13/ 02	A
			審査請求 未請求 請求項の数3	〇 L (全 7 頁)
(21)出願番号	特願平5-282391		(71)出願人	593010361 綺羅化粧品株式会社 東京都品川区北品川1丁目20番9号
(22)出願日	平成5年(1993)11月11日		(71)出願人	591075467 富士色素株式会社 兵庫県川西市小花2丁目23-2
			(72)発明者	三谷 博明 東京都品川区北品川1丁目20番9号 綺羅 化粧品株式会社内
			(72)発明者	坂井 和夫 兵庫県川西市小花2丁目23番2号 富士色 素株式会社内
			(74)代理人	弁理士 吉田 研二 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 着色化粧品顔料

(57)【要約】

【目的】 色素が表面に露出しないようにコーティングされた化粧品顔料及びその製造方法を提供する。

【構成】 平滑面を有する無機基材又は球形の無機基材の表面を無機顔料又は有機顔料を含有する金属酸化物ゲルで被覆し、またその金属酸化物ゲルが、例えばテトラエトキシシラン等の金属アルコキシドと、水と、酸と、アルコールと、を含む出発溶液からゾル-ゲル法によって生成している化粧品顔料である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平滑面を有する無機基材の表面を色素を含有する金属酸化物ゲルで被覆することを特徴とする着色化粧品顔料。

【請求項2】 球形の無機基材の表面を色素を含有する金属酸化物ゲルで被覆することを特徴とする着色化粧品顔料。

【請求項3】 請求項1又は請求項2記載の金属酸化物ゲルが、金属アルコキシドと、水と、酸と、アルコールと、を含む出発溶液からゾルーゲル法によって生成したことを特徴とする着色化粧品顔料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は化粧品顔料及びその製造方法、特にゾルーゲル法を用いて基材表面の色素を金属酸化物ゲルで被覆した化粧品顔料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、おしろい、ファンデーション、アイシャドー、チークカラー、口紅等の化粧品には、化粧品顔料が含まれており、あらゆるトーンの色彩を演出できるようになっている。

【0003】通常、化粧品顔料の基材は、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、群青等の鉱物性の無機顔料の他に、平滑面を有し、白色透明感のある雲母、又これを金属酸化物で被覆した雲母チタン等である。ここで、金属酸化物被覆雲母の金属酸化物は、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、鉄、クロム等である。なお、金属酸化物被覆雲母は、いわゆるパール光沢顔料として広く用いられている。

【0004】従来、無機基材に色素を付着させていたが、近年では、これらの無機基材に色素をコーティングする場合には、湿式で、有機バインダーを用いて色素を無機基材に付着させたり、又はメカノケミカル的手法でシリカと色素とを混合し、この混合物を無機基材に付着させることが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の方法で製造された化粧品顔料は、その顔料表面全体にシリカが被覆されていないために、至る所で色素が露出していた。一方、色素の中には、それ自体弱い皮膚刺激性があるもの、又は紫外線等による化学作用で皮膚刺激性を亢進することもある。

【0006】従って、この露出した色素が、化粧時に直接皮膚に接すると人によっては、皮膚刺激反応やアレルギー感作を起こすおそれがあった。

【0007】本発明は、上記従来の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、色素が表面に露出しないようにコーティングされた化粧品顔料及びその製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1記載に係る化粧品顔料は、平滑面を有する無機基材の表面を色素を含有する金属酸化物ゲルで被覆することを特徴とする。

【0009】また、請求項2記載に係る化粧品顔料は、球形の無機基材の表面を色素を含有する金属酸化物ゲルで被覆することを特徴とする。

【0010】また、請求項3記載に係る化粧品顔料は、請求項1又は請求項2記載の金属酸化物ゲルが、金属アルコキシドと、水と、酸と、アルコールと、を含む出発溶液からゾルーゲル法によって生成したことを特徴とする。

【0011】ここで、無機基材は、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、群青等の鉱物性の無機顔料の他に、平滑面を有し、白色透明感のある雲母、又これを金属酸化物で被覆した雲母チタン等である。

【0012】なお、一般に化粧品で用いられる雲母は、白雲母粉末であるマイカ (mica) であり、また金属酸化物被覆雲母としては、雲母チタンが主に用いられる。

【0013】雲母又は金属酸化物被覆雲母の大きさは、 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、球形の無機基材の直径は、 $0.1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim 5\mu\text{m}$ 程度がよい。

【0014】なお、平滑面を有する無機基材は、上記雲母又は金属酸化物被覆雲母に限るものではなく、加工して平滑面が得られる無機基材であればよい。また、その基材の大きさは、上記雲母と同様であることが好ましい。

【0015】また、色素を含有する金属酸化物ゲルの塗膜の膜厚は、 $0.05\mu\text{m}$ 以上が好ましい。膜厚が $0.05\mu\text{m}$ 未満の場合は、色素が露出することがある。

【0016】金属酸化物ゲルは、金属アルコキシドと、水と、酸と、アルコールとからなる。

【0017】まず、金属アルコキシドは、一般に $\text{M}(\text{OR})_n$ で表される (M : 金属元素、 OR : アルコキシ基、 n : 金属元素の酸化数)。この金属アルコキシドの代表的なものとしては、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ が挙げられるが、 Si 以外にも Zn 、 Ti 、 Al 、 Fe 、 Zr 等のものをそれぞれの目的によって単独または混合して用いることができる。例えば、反応性を高くしたい場合には Zn または Ti を用いればよく、強度、耐アルカリ性の向上が必要な場合には Zr を用いればよい。

【0018】 $\text{Si}(\text{OR})_4$ としては、例えば $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (テトラエトキシシラン)、 $\text{Si}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{tert-OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Si}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_4$ 等が挙げられる。

【0019】 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ としては、例えば $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ 等が挙げられる。

3

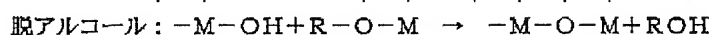
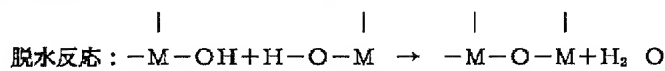
、 H_7)₄、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等が挙げられる。

【0020】 $\text{Al}(\text{OR})_3$ としては、例えば $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{iso-OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 等が挙げられる。

【0021】 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ としては、例えば $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{iso-OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等が挙げられる。

【0022】また、溶媒であるアルコールとしては、炭素数が1~5のアルコールが好ましく、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール等が挙げられる。その他に金属化合物を溶解するエチレングリコール、エチレンオキシド、トリエタノールアミン、キシレン等を用いてもよい。

*



従って、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の場合は、まず加水分解で、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ に成り、この反応性に富む $\text{Si}(\text{OH})_4$ は重合して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ のつながった SiO_2 固体となる。

【0027】また、金属酸化物ゲルに含有して無機基材にコーティングされる色素としては、金属アルコキシド含有アルコール溶液に添加した際に均一に分散する無機顔料及び有機顔料が好適である。

【0028】無機顔料としては、黄酸化鉄($\text{FeO}(\text{OH})$)、赤酸化鉄(Fe_2O_3 、ベンガラ)、黒酸化鉄(Fe_2O_4)等の酸化鉄、イオウ、ケイ酸アルミニウム、群青、酸化亜鉛、酸化チタンが挙げられる。

【0029】有機顔料としては、レーキ化した顔料が用いられ、リソールルビンB(赤202号)、レーキレッドCBA(赤204号)、ヘリンドンピンクCN(赤226号)、ベンチジンオレンジG(だいたい色204号)、ベンチジンエローG(黄色205号)、プリリアントファストスカーレット(赤色404号)、パーマネントレッドF5R(赤色405号)、ハンザオレンジ(だいたい色401号)、ハンザエロー(黄色401号)、フタロシアニブルー(青404号)等が挙げられる。

【0030】また、無機顔料又は有機顔料は、金属アルコキシドに対して、好ましくは0.01~20wt.%添加され、より好ましくは3~10wt.%添加される。添加量が0.01%未満の場合は発色効果がなくなり、20%を越えると製造が難しくなる。

【0031】

【作用】本発明によれば、コーティング膜である金属酸化物ゲル内に色素が内包されているので、化粧品顔料が直接皮膚に接することがない。このため、顔料による皮膚刺激、又は顔料と紫外線との化学反応の結果物による皮膚刺激を起こすおそれがない。

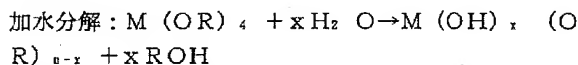
4

*【0023】また、加水分解の触媒として用いられる酸としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸、酢酸等が挙げられる。

【0024】ゾル-ゲル法においては、下記の化学反応が起きている。

【0025】

【化1】



10 加水分解とともに次の重合反応が起こりやすい。

【0026】

【化2】

【0032】また、色素が半透明な金属酸化物ゲルに内包されているので、肌の質感に近似し自然の透明感のある発色が得られる。

【0033】更に、色素が金属酸化物ゲルに内包されているので、汗や皮脂の濡れにより色変化(色くすみ、色しずみ)がほとんどない。

【0034】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

【0035】実施例1

顔料(ベンガラ)25.0重量部、分散剤(「エトセル」ダウケミカル(株)社製(エチルセルローズ))4.0重量部及び溶剤(イソプロピルアルコール)71.0重量部を混合し、分散機を用いて10分間分散処理して、顔料分散液を調製した。

【0036】次に、デトラエトキシシラン5.2g、イソプロピルアルコール62.7g、水1.1g、濃硝酸1.0g、上記顔料分散液5.0gを混合し、常温で2時間攪拌して、コーティング液(75.0g)を得た。

【0037】実施例2

実施例1で得られたコーティング液の全量(75.0g)をマイカ25.0gに注ぎ、よく攪拌して十分にマイカ表面が液で覆われたのを確認した後、室温から徐々に温度を上げ60℃に保ち全体を乾燥し、着色ゲル層を形成する。なお、温度を上げて150℃前後にし1時間放置し、着色ゲル層をマイカ表面に固着させ、ベンガラシリカ処理マイカを得た。

【0038】かくして得られたベンガラシリカ処理マイカを、実施例9、10、13に供した。

【0039】実施例3

実施例1と同様の方法で、顔料を変化させてコーティング液を調整した。

【0040】使用顔料＝黄酸化鉄

実施例4

実施例3で得られたコーティング液を使用し、実施例2と同様の方法でマイカ処理を行い、黄酸化鉄シリカ処理マイカを得た。

【0041】かくして得られた黄酸化鉄シリカ処理マイカを実施例9、10、11、12、13に供した。

【0042】実施例5

顔料（赤色226号）6.0重量部、分散剤（「ゴーゼランL-301」日本合成（株）社製（ポリビニルアルコール））4.0重量部、及び溶剤（エチルアルコール）90.0重量部を混合し、分散機を用いて10分間分散処理して顔料分散液を調製した。

【0043】次に、テトラエトキシシラン3.0g、エチルアルコール56.0g、水3.0g、濃塩酸0.5g、上記顔料分散液12.5gを混合し、常温で2時間攪拌して、コーティング液（75.0g）を得た。

【0044】実施例6

実施例5で得られたコーティング液の全量（75.0g）を雲母チタン25.0gに注ぎ、実施例2と同様の*20

1. タルク	78.55g
2. ステアリン酸マグネシウム	3.00g
3. ナイロンパウダー	2.00g
4. シルクパウダー	1.00g
5. メチルポリシロキサン	1.70g
6. スクワラン	0.30g
7. 酸化チタン	3.00g
8. 微粒子酸化チタン	2.00g
9. ベンガラ／タルク（50%）*1	0.25g
10. 黄酸化鉄／タルク（50%）	0.50g
11. 黒酸化鉄／タルク（50%）	0.20g
12. ベンガラシリカ処理マイカ	2.50g
13. 黄酸化鉄シリカ処理マイカ	5.00g

全量100g

*1) タルクの量に対してベンガラが50%ということである。

【0050】以下の表示も上記に準ずる。

【0051】実施例10

1. タルク	31.10g
2. セリサイト	20.00g
3. 酸化チタン	12.00g
4. 雲母チタン	1.00g
5. 硫酸バリウム	5.00g
6. ナイロンパウダー	2.00g
7. シルクパウダー	1.00g
8. メチルポリシロキサン	9.50g
9. スクワラン	0.50g
10. オクチルドデカノール	3.00g
11. パラオキシ安息香酸ブチル	0.20g
12. ビタミンE	0.20g
13. ベンガラ／タルク（50%）	0.50g

*処理を行い赤色226号シリカ処理雲母チタンを得た。

【0045】かくして得られた赤色226号シリカ処理雲母チタンを実施例12、13に供した。

【0046】実施例7

実施例5と同様の方法で、顔料を変化させてコーティング液を調製した。

【0047】使用顔料＝黄色205号

実施例8

実施例6で得られたコーティング液の全量（75.0g）を雲母チタン25.0gに注ぎ、実施例2と同様の処理を行い黄色205号シリカ処理雲母チタンを得た。

【0048】かくして得られた黄色205号シリカ処理雲母チタンを実施例11に供した。これらの結果から、本発明の化粧品顔料は、皮膚刺激がないことが判明した。次に、本発明に係る化粧品顔料を用いた化粧品の好適な配合例を以下に示す。

実施例9

下記の13成分を均一混合して、「おしろい」を100g調製した。

【0049】

下記の17成分を均一混合して、「ファンデーション」を100g調製した。

7	
14. 黄酸化鉄／タルク (50%)	1.50 g
15. 黒酸化鉄／タルク (50%)	0.50 g
16. ベンガラシリカ処理マイカ	4.00 g
17. 黄酸化鉄シリカ処理マイカ	8.00 g
	全量100 g

実施例 11

* 00 g 調製した。

下記の16成分を均一混合して、「アイシャドー」を1*

【0052】

1. タルク	26.20 g
2. ポリメタクリル酸メチル	6.00 g
3. 雲母チタン	30.00 g
4. コラーゲン処理セリサイト	0.30 g
5. メチルポリシロキサン	9.00 g
6. スクワラン	0.20 g
7. ホホバ油	2.00 g
8. オクタン酸セチル	1.50 g
9. ジイソステアリン酸ジグリセリル	2.00 g
10. ビタミンE	0.20 g
11. パラオキシ安息香酸エステル	0.10 g
12. ベンガラ／タルク (50%)	5.00 g
13. 黒酸化鉄／タルク (50%)	7.50 g
14. 群青／タルク (50%)	3.00 g
15. 赤色226号シリカ処理雲母チタン	3.00 g
16. 黄色205号シリカ処理雲母チタン	4.00 g

全量100 g

実施例 12

※ 00 g 調製した。

下記の17成分を均一混合して、「チークカラー」を1※

【0053】

1. タルク	43.00 g
2. ナイロンパウダー	10.00 g
3. セリサイト	9.00 g
4. マイカ	8.00 g
5. 酸化チタン	1.00 g
6. 雲母チタン	5.00 g
7. ステアリン酸マグネシウム	2.00 g
8. コラーゲン処理セリサイト	0.20 g
9. メチルポリシロキサン	2.00 g
10. スクワラン	1.00 g
11. ホホバ油	2.00 g
12. オクタン酸セチル	1.50 g
13. ビタミンE	0.20 g
14. パラオキシ安息香酸エステル	0.10 g
12. カルミン／タルク (50%)	2.00 g
15. 黄酸化鉄シリカ処理マイカ	5.00 g
16. 赤色226号シリカ処理雲母チタン	8.00 g

全量100 g

実施例 13

て「口紅」を100 g 調製した。

下記の17成分を加熱溶解し、均一分散させた後冷却し

【0054】

1. カルナウバロウ	2.00 g
2. セレシン	10.00 g
3. キャンデリラロウ	7.00 g
4. マイクロクリスタリンワックス	2.00 g

5. 液状ラノリン	15.00 g
6. トリイソステアリン酸ジグリセリル	10.00 g
7. スクワラン	1.00 g
8. リンゴ酸ジイソステアリル	17.00 g
9. トリオクタン酸グリセリル	12.60 g
10. メチルポリシロキサン	1.00 g
11. 流動パラフィン	4.00 g
12. 硫酸バリウム	1.00 g
13. 酸化チタン	1.80 g
14. ベニバナ赤	0.10 g
15. ベンガラシリカ処理マイカ	3.00 g
15. 黄酸化鉄シリカ処理マイカ	1.50 g
16. 赤色226号シリカ処理雲母チタン	9.00 g

全量100 g

上記の各配合組成は、分散性、付着特性、流動性ともに良好であった。また、配合成分の分離や変質は発生しなかった。

【0055】

【発明の効果】 以上のように、本発明に係るコーティング膜である金属酸化物ゲル内に色素が内包されているので、化粧品顔料が直接皮膚に接することがない。このため、顔料による皮膚刺激、又は顔料と紫外線との化学反応の結果物による皮膚刺激を起こすおそれがない。従っ

て、アレルギー性皮膚炎を生じない安全性の高い化粧品を提供することができる。

【0056】 また、色素が半透明な金属酸化物ゲルに内包されているので、肌の質感に近似し自然の透明感のある発色が得られる。

20 【0057】 更に、色素が金属酸化物ゲルに内包されているので、汗や皮脂の濡れにより色変化（色くすみ、色しずみ）がほとんどない。従って、いつまでも化粧持ちがする。

【手続補正書】

【提出日】平成5年11月12日

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

* 【補正内容】

【0022】 また、溶媒であるアルコールとしては、炭素数が1～5のアルコールが好ましく、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール等が挙げられる。

*

【手続補正書】

【提出日】平成5年12月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

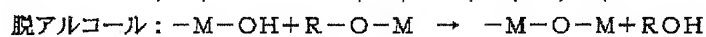
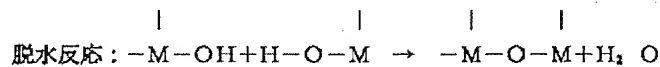
※ 【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】

※

【化2】



従って、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の場合は、まず加水分解で、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ に成り、この反応性に富む $\text{Si}(\text{O}$

$\text{H})_4$ は重合して $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ のつながった SiO_2 固体となる。

(7)

特開平7-133211

フロントページの続き

(72)発明者 上田 勉
兵庫県川西市小花2丁目23番2号 富士色
素株式会社内

